

Certification and Verification of a Translation

source document: Japanese Patent Application Number
2000-025331

filing date: 2 February 2000

applicant: Air Liquide Japan, Ltd.
(now: Japan Air Gases Ltd.)

A copy of the Japanese source document
is provided after the translation.

by
Robert L. Meadows and
The R. M. Meadows Company

physical address: 11003 Baltus Drive, Austin, Texas 78758 USA
postal address: P. O. Box 4779, Austin, Texas 78765-4779 USA

voice: 512 339 0229
fax: 512 836 2510

email: ROBERTL@meadows.com

CERTIFICATION

I, Robert L. Meadows, President of

The R. M. Meadows Company
P. O. Box 4779, Austin, Texas 78765, USA
11003 Baltus, Austin, Texas 78758, USA
(512) 339 0229; 1-800-782 3361

hereby declare

- (1) that The R. M. Meadows Company is a qualified language translation service registered in Travis County, State of Texas, United States of America;
- (2) that a translator thoroughly familiar with the English and Japanese languages has read the below-identified Japanese-language document; and
- (3) that the appended document is, to the best of our knowledge and belief, an accurate and complete translation, from a Certified Copy of the patent application provided by the Japanese Patent Office (Certification No. 2003-3097257 of 25 November 2003), of:

日本特許出願番号2000-025331.....
Japanese Patent Application Number 2000-025331.....
発明の名称：ハロゲン化合物の検知剤及び検知方法.....
"Detectant for halogen compounds and method for detecting halogen compounds".....
Applicant: Air Liquide Japan, Ltd.....
特許出願人： 日本エア リキード株式会社.....
Filed in Japan on 2 February 2000:.....

THE STATE OF TEXAS §
 §
COUNTY OF TRAVIS §

BEFORE ME, THE UNDERSIGNED AUTHORITY, on this day personally appeared

Robert L. Meadows (Robert L Meadows)

known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he is an owner and president of the above-named business and that he signed same for the purpose and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND AND SEAL OF OFFICE, on this 10th day of December 2003.

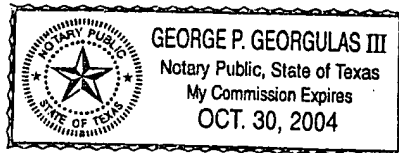
[Signature]

10 DEC 2003

Notary Public in and for the State of Texas. Commission expires: OCT 30, 2004

Date

(Seal)



VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English language and in the language of the

☐ attached document

☒ below identified document

and I believe the attached English translation to be a true and complete translation of this document to the best of my knowledge and belief.

(Identification of attached or previously filed document)

The document for which the attached English translation is being submitted is:

Japanese Patent Application No. 2000-025331 filed on 2 February 2000.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true.

Date: 10 December 2003

Full name of the translator Robert L. Meadows

Signature of the translator

RL Meadows

Post Office Address P. O. Box 4779, Austin, Texas 78765-4779 USA

THE STATE OF TEXAS

COUNTY OF TRAVIS

§
§
§

BEFORE ME, THE UNDERSIGNED AUTHORITY, on this day personally appeared

Robert L. Meadows

RL Meadows

known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and that he signed same for the purpose and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND AND SEAL OF OFFICE, on this 10th day of December 2003.

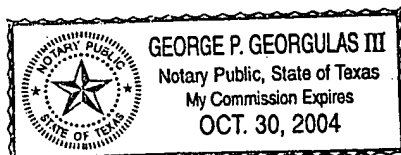
[Signature]

10 DEC 2003

Date

Notary Public in and for the State of Texas. Commission expires: OCT 30, 2004

(Seal)



Document

Designation: Patent Application

File Number: P99395AL

Filing Date: 2 February 2000

Addressee: Commissioner of the Patent Office

International Patent
Classification:

G 01 N 31/22

Inventor

Name: Yoshihiro IBARAKI

Address: Tokyo Management Center
Air Liquide Japan, Ltd.
1-9-1, Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan

Inventor

Name: Hideji KAWANAKA

Address: Harima Technical Center
Air Liquide Japan, Ltd.
16, Niijima, Harima-cho, Kako-gun, Hyogo Prefecture

Inventor

Name: Hidekazu INA

Address: Harima Technical Center
Air Liquide Japan, Ltd.
16, Niijima, Harima-cho, Kako-gun, Hyogo Prefecture

Inventor

Name: Shinichi ANDO

Address: Tokyo Management Center
Air Liquide Japan, Ltd.
1-9-1, Shinonome, Koto-ku, Tokyo, Japan

Patent Applicant

Identification
Number:

000109428

Name:

Air Liquide Japan, Ltd.

Address:

1-9-1, Shinonome, Koto-ku, Tokyo

Agent

Identification
Number:

100092266

Name:

Takao SUZUKI, Patent Attorney

Address:

Onishi Building, 2-7, Nishi Nakajima 7-chome
Yodogawa-ku, City of Osaka, Osaka Metropolitan Prefecture

Telephone:

06-6838-0505

Assigned Agent

Identification
Number:

100097386

Name:

Kazuto MURONozONO, Patent Attorney

Address:

Onishi Building, 2-7, Nishi Nakajima 7-chome
Yodogawa-ku, City of Osaka, Osaka Metropolitan Prefecture

Telephone:

06-6838-0505

Assigned Agent

Identification
Number:

100104422

Name:

Koichi KAJISAKI, Patent Attorney

Address:

Onishi Building, 2-7, Nishi Nakajima 7-chome
Yodogawa-ku, City of Osaka, Osaka Metropolitan Prefecture

Telephone:

06-6838-0505

Assigned Agent

Identification
Number:

100105717

Name:

Yuzo OZAKI, Patent Attorney

Address:

Onishi Building, 2-7, Nishi Nakajima 7-chome
Yodogawa-ku, City of Osaka, Osaka Metropolitan Prefecture

Telephone:

06-6838-0505

Assigned Agent

Identification
Number:

100104101

Name:

Toshihiko TANIGUCHI, Patent Attorney

Address:

Onishi Building, 2-7, Nishi Nakajima 7-chome
Yodogawa-ku, City of Osaka, Osaka Metropolitan Prefecture

Telephone:

06-6838-0505

Status of Application Fee Payment

Prepayment Ledger No.: 074403

Amount of Payment: 21,000 yen

List of Documents Submitted

Type: Specification 1

Type: Drawings 1

Type: Abstract 1

Proof Request: Requested

(Document Designation) Specification

Title of the Invention

Detectant for halogen compounds and
method for detecting halogen compounds

Claims

- Claim 1. Detectant for halogen compounds, whose color indicator component is curcumin.
- Claim 2. Detectant for halogen compounds, whose color indicator component is Bromocresol Green.
- Claim 3. Detectant as described in claim 1 or 2 for halogen compounds, wherein the aforesaid color indicator component is supported on granular active alumina.
- Claim 4. Method for detecting halogen compounds, in which detectant as described in any of claims 1 to 3 is brought into contact with analyte gas that can contain halogen compound, wherein said contact is effected with the detectant disposed in a position that enables its external visual inspection.

Claim 5. Method for detecting halogen compounds in which, during the treatment of a substrate gas that is flowing from the lower end of and through a container packed with solid treatment agent that can remove or decompose halogen compounds, deterioration of the aforesaid solid treatment agent is evaluated by the detection of halogen compound by external visual inspection of detectant according to any of claims 1-3 disposed in a layer overlying the aforesaid solid treatment agent.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Field of the Invention

This invention relates to a detectant for halogen compounds wherein the color indicator component in the detectant is curcumin or Bromocresol Green. This invention also relates to halogen compound detection methods that use these detectants. This invention is useful for evaluating breakthrough in the solid treatment agents used to remove the halogen compounds employed in, for example, semiconductor fabrication facilities. It is also useful for determining the leakage of said halogen compounds.

[0002]

Description of the Prior Art

Gases containing halogen compounds such as F_2 , Cl_2 , ClF_3 , HF , BrF_5 , $SiCl_4$, etc., have numerous applications in the chemical industry — most prominently in semiconductor fabrication plants — arising from exploitation of the high reactivity of the halogen atom. These applications also result in the production of numerous halogen compounds as reaction products. Many of these halogen compounds are highly reactive and many are very hazardous and highly toxic. As a consequence, gases containing these halogen compounds cannot be directly discharged into the atmosphere and atmospheric release after decontamination in a decontamination facility is required.

[0003]

The known decontamination facilities include facilities that remove or decompose the halogen compound by a wet process, for example, alkali scrubbers, and facilities that employ a dry treatment using a solid treatment agent (solid reagent or adsorbent). Solid treatment agents have a certain life (breakthrough time) due to such factors as catalyst poisoning, reaction-based ageing, adsorptive saturation, etc., and it is therefore necessary to carry out halogen compound detection at the downstream side in order to monitor the deterioration of the solid treatment agent.

[0004]

The use of a detectant that changes color in the presence of halogen compound is a simple method for detecting halogen compounds. For example, detectant whose color indicator component is molybdate salt is known for use with dichlorosilane.

[0005]

Problems to Be Solved by the Invention

A detectant that effectively changes color at low concentrations and is sensitive to the broad range of halogen compounds used in semiconductor fabrication plants has been unknown to date. In addition, curcumin and Bromocresol Green have heretofore been known only for the detection of boron and as the color indicator component in pH indicators.

[0006]

Therefore, an object of this invention is to provide a detectant that effectively changes color at low concentrations and that is useable with a broad range of halogen compounds. An additional object of this invention is to provide a method for detecting halogen compounds that uses this detectant.

[0007]

Means Solving the Problems

In order to achieve these objects, the inventors carried out extensive investigations into the applicability of a broad range of color-forming compounds. It was discovered that the aforementioned objects could be achieved by the use of curcumin or Bromocresol Green as the color indicator component. This invention was achieved based on this discovery.

[0008]

In specific terms, the inventive detectant is a detectant for halogen compounds whose color indicator component is curcumin, or is a detectant for halogen compounds whose color indicator component is Bromocresol Green.

[0009]

The aforementioned color indicator components are preferably supported on granular active alumina.

[0010]

One inventive method for detecting halogen compounds comprises bringing any of the above-specified detectants into contact with analyte gas that can contain halogen compound, wherein said contact is effected with the detectant disposed in a position that enables its external visual inspection.

[0011]

Another inventive method for detecting halogen compounds is applied during the treatment of a substrate gas that is flowing from the lower end of and through a container packed with solid treatment agent that can remove or decompose halogen compounds, and comprises evaluation of the deterioration of the aforesaid solid treatment agent by the detection of halogen compound by external visual inspection of

any of the above-described detectants disposed in a layer overlying the aforesaid solid treatment agent.

[0012]

Function

As shown by the results in the examples, the inventive detectant, because it employs curcumin or Bromocresol Green as its color indicator component, can effectively change color at low concentrations for a wide range of halogen compounds.

[0013]

Supporting the above-specified color indicator components on granular active alumina functions to increase the effective area of contact by the color indicator component and to facilitate visual inspection of the change in color and as a consequence functions to improve the detection sensitivity. This tactic also provides a good flowability for the analyte gas.

[0014]

The one inventive detection method, because it effects contact between detectant as specified above and analyte gas that can contain halogen compound with the detectant disposed in a position that permits its external visual inspection, can effectively detect a wide range of halogen compounds at low concentrations.

[0015]

The other inventive detection method, by the simple tactic of disposing detectant as specified above in a layer overlying the solid treatment agent, can effectively detect low concentrations of a wide range of halogen compounds that may be present in the post-treatment gas. This enables the secure and reliable monitoring of deterioration of the solid treatment agent.

[0016]

Embodiments of the Invention

The detectant for halogen compounds and the method for detecting halogen compounds will be explained in sequence in the following using embodiments of this invention.

[0017]

The detectant for halogen compounds

The halogen compounds detectable by the present invention when curcumin is used as the color indicator component can be exemplified by SiH_2Cl_2 , HF, F_2 , HBr, Cl_2 , ClF_3 , TiCl_4 , BCl_3 , and HI. The detectable halogen compounds when Bromocresol Green is used as the color indicator component can be exemplified by SiH_2Cl_2 , HF, Cl_2 , BCl_3 , SiHCl_3 , BF_3 , SiF_4 , SiCl_4 , and WF_6 .

[0018]

Curcumin is a type of diketone, has the chemical formula $C_{21}H_{20}O_6$, and presents as orange crystals with a melting point of $183^{\circ}C$. It is used for the detection of boron and as the color indicator component of pH indicators. Curcumin has a yellowish orange color when supported in suitable amounts on a carrier.

[0019]

Bromocresol Green has the chemical formula $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ and presents as colorless crystals with a melting point of $217^{\circ}C$. It is used as the color indicator component of pH indicators. Bromocresol Green has a blue color when supported in appropriate amounts on a carrier such as active alumina.

[0020]

In either case these color indicator components are preferably supported on or bound to granular material for use as detectant. Their use supported on a granular porous carrier is even more preferred. A variety of carriers can be used here, such as alumina, silica gel, and diatomaceous earth, and the carrier is preferably white. It is for these reasons that granular active alumina is preferred. The particle size of the granular carrier is preferably 2-5 mm.

[0021]

The color indicator components under consideration can be supported on the carrier by any method. This can be done by well-known methods, for example, the curcumin or

Bromocresol Green can be dissolved in a suitable solvent, such as an alcohol; the carrier can be impregnated with the resulting solution; and the solvent can then be dried off. When the color indicator component is used supported on a carrier, the amount of color indicator component supported is preferably 0.001 to 0.1 weight%. Discrimination of any color change becomes problematic when the supported amount is too large. When, however, too little is supported, almost no change in color will be seen even upon contact with halogen compound.

[0022]

The color indicator component can also be supported on or bound to, for example, fibers, textiles, and porous membranes. In these cases, just as for the carriers already described above, a solution of the color indicator component can be impregnated into or applied to the substrate and the solvent can then be dried off. In order to avoid discoloration, the inventive detectant is preferably stored, for example, in a vinyl bag, protected from humidity and direct sunlight.

[0023]

The method for detecting halogen compounds

The inventive detection method comprises effecting contact between the detectant and analyte gas that can contain halogen compound, wherein said contact is effected with the detectant disposed in a position that enables its external visual inspection. In specific terms, the detectant under consideration can be filled, just as for prior-art

detectants of this type, into a tube (column) at least a portion of which is transparent, and the analyte gas, for example, a post-decontamination effluent gas, can be passed through this column at a suitable flow rate.

[0024]

The temperature during this contact can be the ambient temperature, but the hot conditions employed during decontamination (for example, 60-80°C) can also be used. The analyte gas may be treated in advance with a drying agent since in some cases a color change can occur when moisture is present in the analyte gas. The column is preferably positioned so as to avoid direct exposure to sunlight.

[0025]

A preferred embodiment of this invention (shown in Figure 1) is applied during the treatment of a substrate gas that is flowing from the lower end of and through a container 2 packed with solid treatment agent 1 that can remove or decompose halogen compounds. In this preferred embodiment, deterioration of the solid treatment agent 1 is monitored by the detection of halogen compound by external visual inspection of detectant 3 disposed in a layer overlying the solid treatment agent 1.

[0026]

A support plate 4 is disposed in the container 2: this support plate 4 has the ability to disperse the substrate gas and support the solid treatment agent 1. An observation window 2a that enables external visual inspection of the detectant 3 is provided in the

peripheral wall of the container 2. As necessary, a heating means (not shown) for heating to the temperature used for removal or decomposition of the halogen compound is provided, for example, within the container 2 or on the circumference thereof.

[0027]

The solid treatment agent 1 can be, for example, a known decomposition catalyst, solid reagent, or adsorbent for removal or decomposition of halogen compound. It is suitably heated by a heating means to the temperature required by the particular type, and the amount of solid treatment agent 1 (fill height) and substrate gas feed flow rate are determined as appropriate.

[0028]

The fill height of the detectant 3 is preferably at least 50 mm, and the amount of halogen compound discharge can be inferred to a certain degree as a function of the speed of color change by the detectant 3. This makes it possible to change out the solid treatment agent 1 at suitable intervals by setting up an equivalence in advance between the speed of color change by the detectant 3 and the exchange interval made necessary by deterioration of the solid treatment agent 1, this being done in correspondence to the type of solid treatment agent 1; etc. In addition, by having determined the height of the color change with reference to the threshold limit value (TLV) according to the ACGIH (1988), the halogen compound concentration in the effluent gas can be maintained at a concentration lower than the TLV.

[0029]

Examples

Working examples that specifically illustrate the structure and advantageous effects of this invention are described below.

[0030]

Example 1

0.5 g curcumin powder was dissolved into 2.5 L ethanol with stirring followed by the addition of 5 kg active alumina (diameter about 4 mm); stirring was continued until the active alumina assumed a uniform orange color. This colored active alumina was separated from the solution and the residual ethanol was thoroughly removed at approximately 60°C in a dryer. The product was a yellowish-orange detectant whose color indicator component was curcumin (amount supported = 0.01 weight%).

[0031]

This detectant was filled to a height of approximately 50 mm into transparent glass tubes (inner diameter = 50 mm). The post-transition color and the minimum concentration triggering a color change were investigated by successively feeding gases (1 L/minute, ambient temperature) containing different concentrations of halogen compound (Table 1) and visually monitoring the color change. The results are reported in Table 1.

[0032]

Table 1.

halogen compound	color	detection sensitivity (ppm)
SiH_2Cl_2	dark green	5
HF	yellow	3
F_2	white	1
HBr	white	3
Cl_2	white	0.5

Example 2 (Bromocresol Green)

1 g Bromocresol Green powder was dissolved into 2.5 L ethanol with stirring followed by the addition of 5 kg active alumina (diameter about 4 mm); stirring was continued until the active alumina assumed a uniform blue color. This colored active alumina was separated from the solution and the residual ethanol was thoroughly removed by drying at ambient temperature. The product was a blue detectant whose color indicator component was curcumin (amount supported = 0.02 weight%).

[0033]

This detectant was filled to a height of approximately 50 mm into transparent glass tubes (inner diameter = 50 mm). The post-transition color and the minimum concentration triggering a color change were investigated by successively feeding gases (1 L/minute, ambient temperature) containing different concentrations of halogen

compound (Table 2) and visually monitoring the color change. The results are reported in Table 2.

[0034]

Table 2.

halogen compound	color	detection sensitivity (ppm)
SiH_2Cl_2	white	5
HF	white	3
Cl_2	white	0.5
BCl_3	white	5
SiHCl_3	white	5
BF_3	white	1

Example 3

A solid treatment agent was filled to a height of 300 mm into a decontamination column (inner diameter = 150 mm) as shown in Figure 1, and the detectant prepared in Example 1 was filled as an overlying layer thereon to a height of approximately 50 mm. While this detectant was visually inspected from the outside, substrate gas comprising 2,000 ppm F_2 in nitrogen was introduced at 20 L/minute from the bottom of the decontamination column in order to carry out a treatment in which the F_2 was reactively fixed at ambient temperature.

[0035]

The color began to change to white from the lower region of the detectant fill layer after about 90 minutes. At the point at which the color change had reached the 80% position, the F_2 concentration in the effluent gas was measured using a fluorine analyzer based on membrane electrode technology. The result was 0-0.5 ppm, which was lower than the TLV value. It was also confirmed that the capacity of the solid treatment agent at this point was nearly saturated.

Brief Description of the Drawings

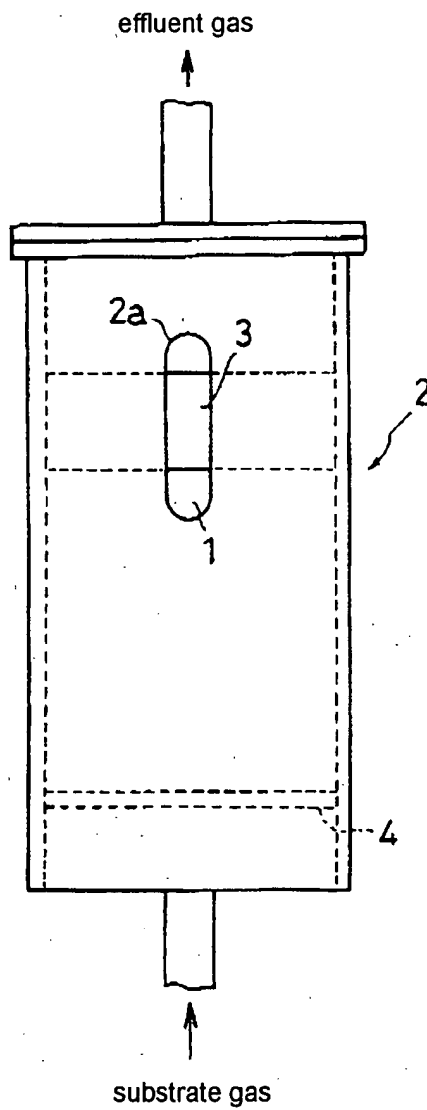
Figure 1 contains a front elevation that illustrates an apparatus that uses the detection method according to the present invention.

Reference symbols

1	solid treatment agent
2	container
2a	observation window
3	detectant

(Document Designation) Drawings

Figure 1.



(Document Designation) Abstract

Abstract

(Problem)

To provide a detectant that effectively changes color at low concentrations and that is useable with a broad range of halogen compounds. Also, to provide a method for detecting halogen compounds that uses this detectant.

(Solution)

Detectant for halogen compounds, whose color indicator component is curcumin or Bromocresol Green. Said color indicator component is preferably supported on a granular active alumina carrier.

(Selected Drawing(s))

None

55202

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 0 年 2 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 0 - 0 2 5 3 3 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 0 - 0 2 5 3 3 1]

出 願 人 ジャパン・エア・ガシズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 2 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99395AL

【提出日】 平成12年 2月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 31/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内

【氏名】 茨木 義浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内

【氏名】 川中 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内

【氏名】 伊奈 秀和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内

【氏名】 安藤 伸一

【特許出願人】

【識別番号】 000109428

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号

【氏名又は名称】 日本エア・リキード株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化合物の検知剤及び検知方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クルクミンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤。

【請求項2】 ブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤。

【請求項3】 前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる請求項1又は2に記載のハロゲン化合物の検知剤。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるハロゲン化合物の検知方法。

【請求項5】 ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤を充填した容器の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、前記固体処理剤の上層に配置した請求項1～3いずれかに記載の検知剤を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して前記固体処理剤の劣化を判断するハロゲン化合物の検知方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法に関し、半導体製造設備等で使用されているハロゲン化合物の漏洩や、除害用の固体処理剤の破過を判断するのに有用である。

【0002】

【従来の技術】

F_2 、 Cl_2 、 ClF_3 、 HF 、 BrF_5 、 $SiCl_4$ 等のハロゲン化合物を含むガスは、ハロゲン原子の持つ高い反応性を利用すべく、半導体製造設備をはじめ化学工業分野において多くの用途がある。それらを使用した場合、その反応物としても多くのハロゲン化合物を生成する。これらのハロゲン化合物は高い反

応性を有するものが多く、危険性および毒性の強いものが多い。そのため、これらのハロゲン化合物を含むガスをそのまま大気中に放出することができず、除害装置で無害化して大気放出するのが望ましい。

【0003】

このような除害装置としては、アルカリスクラバー等の湿式処理や、分解触媒、固体反応剤、吸着剤等の固体処理剤を使用する乾式処理により、ハロゲン化合物を除去又は分解するものが知られている。固体処理剤を使用する場合、触媒被毒、反応劣化、吸着飽和等による寿命（破過時間）があるため、その下流側でハロゲン化合物を検知して、固体処理剤の劣化を判断する必要がある。

【0004】

ハロゲン化合物を検知する方法としては、ハロゲン化合物の存在により変色する検知剤を使用する方法が簡便であり、例えばジクロロシランに対してモリブデン酸塩を変色成分とする検知剤などが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、半導体製造設備等で使用される広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤は、現在まで知られていなかった。なお、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンは、ホウ素の検知やpH指示等の変色成分としてのみ知られていた。

【0006】

そこで、本発明の目的は、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、多種の発色化合物の使用可能性について鋭意研究したところ、変色成分としてクルクミン又はブロムクレゾールグリーンを用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の検知剤は、クルクミンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤、又は、ブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤である。

【0009】

上記において、前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなることが好ましい。

【0010】

一方、本発明の検知方法は、上記いずれかの検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるハロゲン化合物の検知方法である。

【0011】

また、本発明の別の検知方法は、ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤を充填した容器の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、前記固体処理剤の上層に配置した上記いずれかの検知剤を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して前記固体処理剤の劣化を判断するハロゲン化合物の検知方法である。

【0012】

〔作用効果〕

本発明の検知剤によると、実施例の結果が示すように、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするため、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤を提供することができる。

【0013】

また、前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる場合、変色成分の有効接触面積が増加し、また色調の変化が視認し易くなるため、検知感度が上昇する。更に、被検知ガスの流動性も良好になる。

【0014】

一方、本発明の検知方法によると、上記の如き検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるため

、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に検知を行うことができる。

【0015】

また、本発明の別の検知方法によると、固体処理剤の上層に上記の如き検知剤を配置するという簡易な方法により、処理後のガスに含まれる広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に検知できるため、固体処理剤の劣化を確実に判断することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、ハロゲン化合物の検知剤、ハロゲン化合物の検知方法の順で説明する。

【0017】

(ハロゲン化合物の検知剤)

本発明において検知可能なハロゲン化合物としては、クルクミンを変色成分とする場合、 SiH_2Cl_2 、 HF 、 F_2 、 HBr 、 Cl_2 、 ClF_3 、 TiCl_4 、 BCl_3 、 HI などが挙げられる。また、ブロムクレゾールグリーンを変色成分とする場合、 SiH_2Cl_2 、 HF 、 Cl_2 、 BCl_3 、 SiHCl_3 、 BF_3 、 SiF_4 、 SiCl_4 、 WF_6 などが挙げられる。

【0018】

クルクミンは、ジケトン類の一種で、化学式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 、融点 183°C のオレンジ色結晶であり、ホウ素の検知や pH 指示の変色成分に使用されている。クルクミンは、担体に適当量を担持させると黄橙色の外観となる。

【0019】

また、ブロムクレゾールグリーンは、化学式 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ 、融点 217°C の無色の結晶であり、 pH 指示の変色成分に使用されている。ブロムクレゾールグリーンは、活性アルミナ等の担体に適当量を担持させると青色の外観となる。

【0020】

両者の変色成分を検知剤として使用するには、粒状物等に担持又は付着等させるのが好ましく、粒状の多孔質担体に担持させて使用することがより好ましい。

担体としては、アルミナ、シリカゲル、珪藻土等、様々なものを使用することができるが、白色のものが好ましく、前述の理由より粒状の活性アルミナが好ましい。なお、粒状担体の粒径は2～5mmが好ましい。

【0021】

前記の変色成分を担体に担持させる方法は何れでもよく、例えば、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンをアルコール等の適当な溶媒に溶解し、これに担体を浸漬した後、溶媒を乾燥除去するなど、従来公知の方法で行うことができる。担体に担持させて使用する場合、その担持量を0.001～0.1重量%にすることが好ましい。担持量が多くなり過ぎると変色が判別し難くなり、逆に、担持量が少なくなり過ぎるとハロゲン化合物に接触してもほとんど変色が認められなくなる。

【0022】

また、繊維、繊維布、多孔質膜などに変色成分を担持又は付着等させてもよく、その場合、上記の担体の場合と同様に、変色成分の溶液をこれらに含浸又は塗布等した後、溶媒を乾燥除去するなどすればよい。なお、本発明の検知剤は、変色を避けるために、ビニール袋等に入れて湿気及び直射日光を避けて保存するのが好ましい。

【0023】

(ハロゲン化合物の検知方法)

本発明の検知方法は、本発明の検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるものである。具体的には、従来のこの種の検知剤と同様に、少なくとも一部が透明な筒体（カラム）内に前記検知剤を充填し、このカラム内に適当な流速で被検知ガス、例えば除害処理後の排出ガスを流通させる等すればよい。

【0024】

その際、接触時の温度条件は、常温でもよいが、除害処理の昇温下（例えば60～80℃）でも使用可能である。なお、水分が被検知ガスに含まれると変色する場合があるため、被検知ガスを予め乾燥剤等で処理してもよい。また、日光が直接照射する位置を避けて、カラムを配置するのが好ましい。

【0025】

本発明の好ましい実施形態は、図1に示すように、ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤1を充填した容器2の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、固体処理剤1の上層に配置した検知剤3を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して固体処理剤1の劣化を判断するものである。

【0026】

容器2内部には、被処理ガスの分散機能と固体処理剤1の支持機能を有する支持板4が設けられており、容器2の周壁には、検知剤3を外部から視認可能なのぞき窓2aが設けられている。また、ハロゲン化合物を除去又は分解するのに適した温度に加熱するための加熱手段が、必要に応じて容器2の周囲又は内部などに設けられる（図示省略）。

【0027】

固体処理剤1としては、ハロゲン化合物を除去又は分解する公知の分解触媒、固体反応剤、吸着剤等が何れも使用可能である。また、その種類に応じた温度に加熱手段により適宜加熱され、固体処理剤1の量（充填高さ）や被処理ガスの供給流量が適宜設定される。

【0028】

検知剤3の充填高さは、50mm以上が好ましく、検知剤3の変色の速さに応じて、ハロゲン化合物の排出量がある程度推測できる。このため、固体処理剤1の種類等に応じて、その劣化による交換時期を予め検知剤3の変色の速さに対応させておくことにより、適切な時期に固体処理剤1を交換することができる。また、1988年ACGIHによる臭気許容濃度（TLV値）を基準にして、変色の高さを決めておくことで、排出ガス中のハロゲン化合物の濃度をTLV値より低濃度に維持することができる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

【0030】

実施例1

粉末状のクルクミン0.5gをエタノール2.5Lに混合・攪拌して溶解させ、更に直径約4mmの活性アルミナ5kgを混合し、活性アルミナがオレンジ色に均一に着色するまで攪拌を続けた。この着色した活性アルミナを液体から分離し、乾燥機内で約60℃にて残留するエタノールを十分除去し、クルクミンを変色成分とする黄橙色の検知剤（担持量0.01重量%）を作製した。

【0031】

この検知剤を透明なガラス管（内径50mm）内に高さ約50mmで充填し、表1に示すハロゲン化合物を異なる濃度で含有するガス（常温）を順次1L/分で供給し、変色を視認して、変色後の色と変色する最低濃度を調べた。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

ハロゲン 化合物	呈色	検知感度 (ppm)
SiH ₂ Cl ₂	濃緑	5
HF	黄色	3
F ₂	白色	1
HBr	白色	3
Cl ₂	白色	0.5

実施例2（ブロムクレゾールグリーン）

粉末状のブロムクレゾールグリーン1gをエタノール2.5Lに混合・攪拌して溶解させ、更に直径約4mmの活性アルミナ5kgを混合し、活性アルミナが靑色に均一に着色するまで攪拌を続けた。この着色した活性アルミナを液体から分離し、常温乾燥で残留するエタノールを除去し、クルクミンを変色成分とする靑色の検知剤（担持量0.02重量%）を作製した。

【0033】

この検知剤を透明なガラス管（内径50mm）内に高さ約50mmで充填し、表2に示すハロゲン化合物を異なる濃度で含有するガス（常温）を順次1L/分で供給し、変色を視認して、変色後の色と変色する最低濃度を調べた。その結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

ハロゲン 化合物	呈色	検知感度 (ppm)
SiH_2Cl_2	白色	5
HF	白色	3
Cl_2	白色	0.5
BCl_3	白色	5
SiHCl_3	白色	5
BF_3	白色	1

実施例3

図1に示すような内径150mmの除害塔に固体処理剤を高さ300mmで充填し、その上層に実施例1で得られた検知剤を高さ約50mmで充填した。検知剤を外部から視認しながら、除害塔の下部から、窒素ガス中に F_2 を2000ppm含有する被処理ガスを20L/分で流通させて、常温にて F_2 を反応固定化する処理を行った。

【0035】

約90時間経過後に検知剤の充填層の下部から白色に変色し始め、80%の位置まで変色した時点で、排出ガス中の F_2 濃度を隔膜電極法による F_2 用検知器で測定した。その結果、0~0.5ppmであり、TLV値より低い値であった。また、その時点で固体処理剤の能力は、ほぼ飽和していることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の検知方法に使用する装置の一例を示す正面図

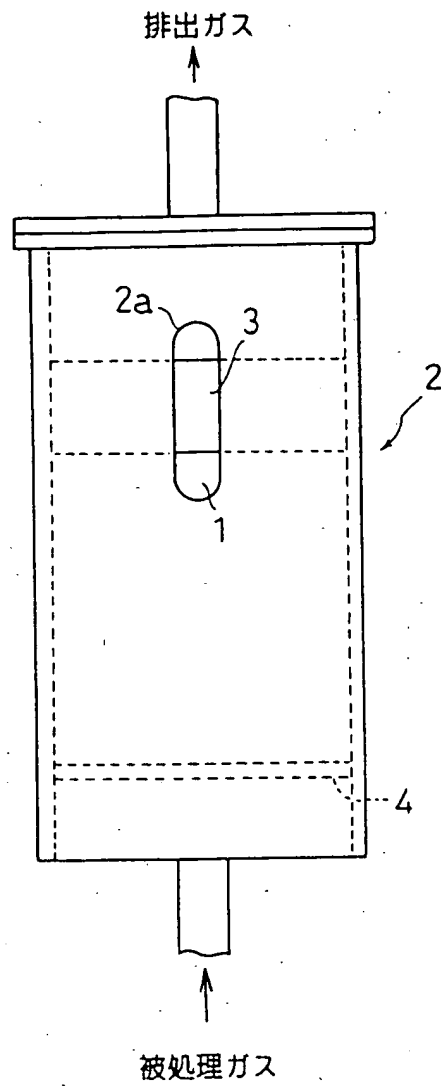
【符号の説明】

- 1 固体処理剤
- 2 容器
- 2 a のぞき窓
- 3 検知剤

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法を提供する。

【解決手段】 クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤であり、好ましくは前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる。

【選択図】 なし